

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120733

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F210/06  
C08F 4/642  
C08F210/16

(21)Application number : 08-281057

(71)Applicant : NIPPON PORIOREFUIN KK

(22)Date of filing : 23.10.1996

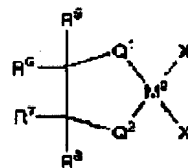
(72)Inventor : ISHIGAKI SATOSHI  
HIKUMA SHINJI  
INASAWA SHINTARO  
FUTAKI KAZUMI

(54) CATALYST FOR PROPYLENE COPOLYMERIZATION AND PRODUCTION OF PROPYLENE COPOLYMER BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst for propylene copolymerization without causing an attachment of a polymer to a reaction vessel and capable of providing a high molecular copolymer composed of propylene and at least ethylene by combining a specific solid catalyst component with a metallocene compound having a specified structure.

SOLUTION: This catalyst for propylene copolymerization comprises (A) a solid catalyst component obtained by bringing (i) an ionic compound of formula I [M1 is boron or aluminum; R1 to R3 are each a 1-20C hydrocarbon, a halogenated hydrocarbon, etc.; L is silyl, hydroxyl, etc.; D is a monovalent cation; (a), (b) and (c) are each 0 or 1-3; (d) is 1-4 and (a)+(b)+(c)+(d)=4] into contact with (ii) a fine particular carrier, and (B) a metallocene compound of formula II (R5 to R8 are each H, a halogen, etc.; Q1 and Q2 are each a substituted indenyl of a hydrocarbon having a cyclopentadienyl skeleton and having a substituting group at 2-position; M2 is titan or zirconium; X1 and X2 are each H, a halogen, etc.).



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

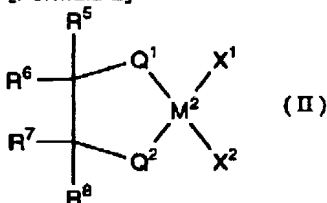
[Claim 1] Component (A): The following general formula (I)

[Formula 1]

[M1(R1)<sub>a</sub>(R2)<sub>b</sub>(R3)<sub>c</sub>(R4-L)<sub>d</sub>]-[D]<sup>+</sup> (I)

(M1 is boron or aluminum among a formula, and R1, R2, and R3 may be the same, or they may differ.) Respectively The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, a halogenated hydrocarbon radical, an alkoxy group, They are a phenoxy group or a halogen atom. R4 The alkylene group of carbon numbers 1-20, A halogenation alkylene group, an arylene radical, a halogenation arylene radical, A silanylene group, a substituted silanylene group, the Syros alkylene group, a permutation Syros alkylene group, They are an OKISA silanylene group, a permutation OKISA silanylene group, or an OKISASHIRA alkylene group. L is a silyl radical, hydroxyl, a carboxyl group, or an amino group, D is a univalent cation, and the integer of a, b and c, or 1-3 and d are the integers of 1-4, and it is a+b+c+d=4. The solid-state catalyst component which an ionicity compound and particle support which are expressed are contacted and is obtained, and a component (B): The following general formula (II)

[Formula 2]



even when the inside of a formula, and R5, R6, R7 and R8 are the same — you may differ — an each hydrogen atom — It is the hydrocarbon group of a halogen atom or carbon numbers 1-20, and Q1 and Q2 are hydrocarbon groups which have a cyclopentadienyl frame. At least one side is a permutation indenyl group which has a substituent in the 2nd place, and M2 is titanium or a zirconium. X1 and X2 it may be the same, or you may differ and they are an each hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an amide group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30. The catalyst for propylene copolymerization which consists of a metallocene compound which has structure.

[Claim 2] The catalyst for propylene copolymerization according to claim 1 R5, R6, R7, and whose R8 are hydrogen atoms.

[Claim 3] The catalyst for propylene copolymerization according to claim 1 or 2 at least whose one side of Q1 and Q2 is the indenyl group which has a methyl group or an ethyl group in the 2nd place.

[Claim 4] The catalyst for propylene copolymerization according to claim 1 to 3 R1, R2, and whose R3 are pentafluorophenyl radicals.

[Claim 5] The catalyst for propylene copolymerization according to claim 4 whose R4 is a tetrafluoro phenylene group.

[Claim 6] The catalyst for propylene copolymerization according to claim 1 to 5 whose L is a trichlorosilyl radical, methyldichlorosilyl group, or a dimethyl chlorosilyl group.

[Claim 7] The catalyst for propylene copolymerization according to claim 1 to 6 whose D is dialkyl anilinium ion.

[Claim 8] The manufacture approach of a propylene copolymer that carry out copolymerization of the ethylene to a propylene at least, and 80 % of the weight or more and weight average molecular weight obtain [ a propylene content ] 100,000 or more copolymers under existence of the catalyst for propylene copolymerization according to claim 1 to 7.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a propylene copolymer of having used the catalyst for propylene copolymerization, and its catalyst. It is related with the manufacture approach of the catalyst for propylene copolymerization which gives in more detail the copolymer of the amount of macromolecules which serves as a propylene from ethylene at least, without being accompanied by adhesion in the reactor of a polymer, and the propylene copolymer using the catalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is well-known to obtain the copolymer of an olefin according to the catalyst which consists of a metallocene compound, aluminoxane, or an organic boron compound, and use in fields [ copolymer / which is obtained from such a catalyst ], such as a sheet, a film, and a lamination, is expected. For example, it is indicated that the copolymer which consists of a propylene, an alpha olefin, and ethylene according to the catalyst which becomes JP,2-173015,A, a 2-173016 official report, a 2-173110 official report, a 2-255812 official report, etc. from a specific metallocene compound and aluminoxane is obtained. However, it is difficult to obtain a polymer by the shape of a particle in these, and it difficult to apply to industrial production because of a polymer adhering to the container wall of a reactor etc.

[0003] As an attempt which solves the above-mentioned problem in the catalyst which consists of a metallocene compound and aluminoxane The approach of supporting a metallocene compound and aluminoxane on a solid support is proposed. For example, JP,61-108610,A, a 61-296008 official report, A 63-280703 official report, a 63-22804 official report, a 63-51405 official report, A 63-51407 official report, a 63-55403 official report, a 63-61010 official report, In a 63-248803 official report, JP,4-100808,A, JP,3-74412,A, JP,3-709,A, said 4 -7306 official report, etc. The polymerization method of the olefin using the solid-state catalyst which made inorganic metallic oxides, such as a silica, an alumina, and a silica alumina, support a metallocene compound and methyl aluminoxane is indicated. Moreover, the polymerization method using the metallic oxide and metallocene compound which supported methyl aluminoxane in JP,61-276805,A, JP,3-74415,A, etc. is indicated. However, also in these, it is hard to say that the problem of adhesion of a polymer in a reactor is fully solved, it sets especially to manufacture of a propylene copolymer, and adhesion of a polymer is \*\*\*\*\*.

[0004] Moreover, also using an organic boron compound instead of aluminoxane and it being well-known and supporting an organic boron compound on support further are also proposed. For example, although what supported the organic boron compound on support to JP,5-239138,A, JP,5-247128,A, JP,7-10917,A, etc. is indicated, each of these is hard to be referred to as that adhesion in the reactor of a polymer is fully solved, and these problems are excessive at the time of manufacture of a propylene copolymer too.

[0005] The catalyst component equivalent to the component (A) of this invention is indicated by the Patent Publication Heisei No. 501573 [ seven to ] official report. Although adhesion in the reactor of a polymer particle is improved in manufacture of the homopolymer of the propylene using the component, when a propylene copolymer is manufactured, it is hard to say that these problems are solved. Moreover, when a propylene and ethylene are copolymerized using the metallocene compound of a publication in this official report, there is a problem that molecular weight falls remarkably compared with the case where a propylene is homopolymerized, and industrial use is difficult for the copolymer obtained.

[0006] Thus, it is the present condition which is hard to be referred to as that the manufacturing technology which gives the copolymer of the amount of macromolecules which serves as a propylene from ethylene at least, without being accompanied by adhesion in the reactor of a polymer according to the catalyst which consists of a metallocene compound is still established fully.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the technical problem of this invention is to offer the manufacture approach of the propylene copolymer using the catalyst for propylene copolymerization and it which give the copolymer of the amount of macromolecules which serves as a propylene from ethylene at least, without being accompanied by adhesion in the reactor of a polymer.

[0008]

[Means for Solving the Problem] By combining the solid-state catalyst component which a specific ionicity compound is contacted to particle support, and is obtained as a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned situation with the metallocene compound which has specific structure, this invention persons find

out giving the copolymer of the amount of macromolecules which serves as a propylene from ethylene at least, without being accompanied by adhesion in the reactor of a polymer, and came to complete this invention.

[0009] That is, this invention is the 1 (component A): following general formula (I).

[Formula 3]

$[M1(R1)_a(R2)_b(R3)_c(R4-L)_d]-[D]^+ (I)$

(M1 is boron or aluminum among a formula, and R1, R2, and R3 may be the same, or they may differ.) Respectively The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, a halogenated hydrocarbon radical, an alkoxy group, They are a phenoxy group or a halogen atom. R4 The alkylene group of carbon numbers 1-20, A halogenation alkylene group, an arylene radical, a halogenation arylene radical, A silanylene group, a substituted silanylene group, the Syros alkylene group, a permutation Syros alkylene group. They are an OKISA silanylene group, a permutation OKISA silanylene group, or an OKISASHIRA alkylene group. L is a silyl radical, hydroxyl, a carboxyl group, or an amino group, D is a univalent cation, and the integer of a, b and c, 0, or 1-3 and d are the integers of 1-4, and it is  $a+b+c+d=4$ . The solid-state catalyst component which an ionicity compound and particle support which are expressed are contacted and is obtained, and a component (B): The following general formula (II)

[Formula 4] even when the inside of a formula, and R5, R6, R7 and R8 are the same — you may differ — an each hydrogen atom — It is the hydrocarbon group of a halogen atom or carbon numbers 1-20, and Q1 and Q2 are hydrocarbon groups which have a cyclopentadienyl frame. At least one side is a permutation indenyl group which has a substituent in the 2nd place, and M2 is titanium or a zirconium. X1 and X2 it may be the same, or you may differ and they are an each hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an amide group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30. The catalyst for propylene copolymerization which consists of a metallocene compound which has structure, [0010] 2) Said catalyst for propylene copolymerization of one publication R5, R6, R7, and whose R8 are hydrogen atoms, 3) The catalyst for propylene copolymerization of said 1 or 2 publications at least whose one side of Q1 and Q2 is the indenyl groups which have a methyl group or an ethyl group in the 2nd place, 4) The catalyst for propylene copolymerization given in either [ R1, R2, and whose R3 are pentafluorophenyl radicals / said ] 1 thru/or 3, 5) Said catalyst for propylene copolymerization of four publications whose R4 is a tetrafluoro phenylene group, 6) The catalyst for propylene copolymerization given in either [ whose L is a trichlorosilyl radical, methylchlorosilyl group, or a dimethyl chlorosilyl group / said ] 1 thru/or 5, 7) The catalyst for propylene copolymerization given in either [ whose D is dialkyl anilinium ion / said ] 1 thru/or 6. And under the 8 above 1 thru/or existence of the catalyst for propylene copolymerization given in either of 7 Copolymerization of the ethylene is carried out to a propylene at least, and 80 % of the weight or more and weight average molecular weight The manufacture approach of a propylene copolymer of obtaining 100,000 or more copolymers is offered. [ a propylene content ]

[0011] Hereafter, this invention is explained to a detail. The ionicity compound (A) used in this invention is expressed with the following general formula (I).

[Formula 5]

$[M1(R1)_a(R2)_b(R3)_c(R4-L)_d]-[D]^+ (I)$

Among a formula, M1 is boron or aluminum and is boron preferably. R1, R2, and R3 are the hydrocarbon groups, the halogenated hydrocarbon radicals, alkoxy groups, or halogen atoms of carbon numbers 1-20, and even when these may differ mutually and are the same, they are good. As a hydrocarbon group, aryl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, and t-butyl, a phenyl group, and a tolyl group, and an aryl halide radical are mentioned. As an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. are mentioned. It is an alkyl group, an aryl group, and an aryl halide radical preferably [ among these ], and they are an aryl group and an aryl halide radical especially preferably.

[0012] As an aryl group being concrete, phenyl group, o-tolyl group, m-tolyl group, p-tolyl group, 2, 3-dimethylphenyl radical, 2, 4-dimethylphenyl radical, 2, 5-dimethylphenyl radical, 2, 6-dimethylphenyl radical, 3, 4-dimethylphenyl radical, 3, and 5-dimethylphenyl radical etc. can be illustrated.

[0013] As an example of an aryl halide radical, 2-fluoro phenyl group, 3-fluoro phenyl group, 4-fluoro phenyl group, 2, a 3-difluoro phenyl group, Difluoro phenyl groups, such as a 2, 4-difluoro phenyl group, 3, and 5-difluoro phenyl group, 2, 3, 4-trifluoro phenyl group, 2 and 4, 5-trifluoro phenyl group, Trifluoro phenyl groups, such as 2, 4, and 6-trifluoro phenyl group, Tetrafluoro phenyl groups, such as 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro phenyl group, a pentafluorophenyl radical, the thing that changed these fluorine atoms to other halogen atoms, such as chlorine and a bromine, are mentioned.

[0014] As other examples of an aryl halide radical Screw (trifluoromethyl) phenyl groups, such as 3, 4-screw (trifluoromethyl) phenyl group, 3, and 5-screw (trifluoromethyl) phenyl group, 2, 3, 4-tris (trifluoromethyl) phenyl group, 2 and 3, 5-tris (trifluoromethyl) phenyl group, Tris (trifluoromethyl) phenyl groups, such as 2, 4, and 6-tris (trifluoromethyl) phenyl group, What transposed these fluorines atoms, such as tetrakis (trifluoromethyl) phenyl groups, such as 2, 3, 5, and 6-tetrakis (trifluoromethyl) phenyl group, and a pentakis (trifluoromethyl) phenyl group, to other halogen atoms, such as chlorine and a bromine, is mentioned.

[0015] Also in these aryl halide radical, fluoro phenyl groups, such as a trifluoro phenyl group, a tetrafluoro phenyl group, and a pentafluorophenyl radical, are desirable, a tetrafluoro phenyl group and a pentafluorophenyl radical are still more desirable, and a pentafluorophenyl radical is the most desirable.

[0016] In the general formula (I) of said ionicity compound, R4 is the alkylene group of carbon numbers 1-20, a halogenation alkylene group, an arylene radical, a halogenation arylene radical, a silanylene group, a substituted silanylene group, the Syros alkylene group, a permutation Syros alkylene group, an OKISA silanylene group, a

permutation OKISA silanylene group, or an OKISASHIRA alkylene group.

[0017] Specifically A methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, an ethylidene radical, A propylidene radical, o-phenylene group, m-phenylene group, p-phenylene group, A 3-fluoro-o-phenylene group, a 4-fluoro-m-phenylene group, Fluoro phenylene groups, such as a 2-fluoro-p-phenylene group, 3, a 4-difluoro-o-phenylene group, Difluoro phenylene groups, such as a 4, 5-difluoro-m-phenylene group, 3, and 5-difluoro-p-phenylene group, Trifluoro phenylene groups, such as a 2, 3, 5-trifluoro-p-phenylene group, 2 and 3, and 6-trifluoro-p-phenylene group, Tetrafluoro phenylene groups, such as a 2, 4, 5, 6-tetrafluoro-m-phenylene group, 2, 3 and 5, and 6-tetrafluoro-p-phenylene group, are mentioned.

[0018] One desirable [ among these ] 2, 4, a 5-trifluoro-m-phenylene group, 2, 4, a 6-trifluoro-m-phenylene group, 4 and 5, a 6-trifluoro-m-phenylene group, 2, 3, a 5-trifluoro-p-phenylene group, 2 and 3, a 6-trifluoro-p-phenylene group, 3, 4, 5, a 6-tetrafluoro-o-phenylene group, 2, 4 and 5, a 6-tetrafluoro-m-phenylene group, It is a 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro-p-phenylene group, and especially a desirable thing is a 2, 4, 5, 6-tetrafluoro-m-phenylene group, 2, 3 and 5, and 6-tetrafluoro-p-phenylene group.

[0019] L is a silyl radical, hydroxyl, a carboxyl group, or an amino group among the general formula (I) of the ionicity compound (A) in this invention. As an example of a silyl radical, it is the following formula (III). What is expressed is mentioned.

[Formula 6]

-[Si(Z1Z2)-Z6-]  $n$  SiZ 3Z4Z5 (III) Formula (III) It sets. Z1, Z2, Z3, Z4, and Z5 It is chosen from a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an acyloxy radical, and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and at least one of Z3, Z4, and Z5 is a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, or an acyloxy radical respectively independently. Z6 is an oxygen atom, an imino group, the alkylene group of carbon numbers 1-20, the arylene radical of carbon numbers 6-20, or the OKISA alkylene group of carbon numbers 1-20.  $n$  is the integer of 0, or 1-10.

[0020] More specifically Trihalogeno silyl radicals and methyldichlorosilyl group, such as a trichlorosilyl radical, a TORIBUROMO silyl radical, and a triiodo silyl radical, Alkyldihalogenosilyl groups, such as an ethyl dichloro silyl radical and an n-propyl-dichloro silyl radical, Dialkyl halogeno silyl radicals, such as a dimethyl chlorosilyl group, a methylethyl chlorosilyl radical, and a diethyl chlorosilyl radical, Diaryl halogeno silyl radicals, such as aryldihalogenosilyl groups, such as a phenyl dichloro silyl radical, a phenyl dibromo silyl radical, p-tolyl dichloro silyl radical, and a chlorophenyl dichloro silyl radical, a diphenyl chlorosilyl radical, and a diphenyl BUROMO silyl radical, are mentioned.

[0021] Furthermore, thoria RUKOKISHI silyl radicals, such as a trimethoxysilyl radical, a triethoxy silyl radical, and a tree n-propoxy silyl radical, A methyl dimethoxy silyl radical, an ethyl dimethoxy silyl radical, a methyl diethoxy silyl radical, Alkyl dialkoxy silyl radicals, such as an ethyldiethoxy silyl radical, a dimethyl methoxy silyl radical, Dialkyl alkoxy silyl radicals, such as a diethyl methoxy silyl radical, a dimethylethoxy silyl radical, and a diethyl ethoxy silyl radical, A phenyl dimethoxy silyl radical, a tolyldimethoxysilyl group, a phenyl diethoxy silyl radical, Alkoxy group content silyl radicals, such as diaryl alkoxy silyl radicals, such as aryl dialkoxy silyl radicals, such as a tolyl diethoxy silyl radical, a diphenyl methoxy silyl radical, a ditolylmethoxysilyl group, a diphenyl ethoxy silyl radical, and a ditolyethoxysilyl group, are mentioned.

[0022] Furthermore, alkyl diacyl oxy silyl radicals, such as thoria sill oxy silyl radicals, such as tri-acetoxysilyl group, and a methyl diacetoxysilyl radical, Dialkyl acyloxy silyl radicals, such as a dimethylacetoxysilyl group, Aryl diacyl oxy silyl radicals, such as a phenyl diacetoxysilyl radical, Diaryl acyloxy silyl radicals and dimethyl hydroxy silyl radicals, such as a diphenylacetoxysilyl group, Silyl radicals, such as alkyls, such as a methyl dihydroxy silyl radical, a diphenyl hydroxy silyl radical, and a phenyl dihydroxy silyl radical, or an aryl hydroxy silyl radical, and a trihydroxysilyl group, are also mentioned.

[0023] One desirable [ among these ] Hydroxyl, a trichlorosilyl radical, Methyldichlorosilyl group, a dimethyl chlorosilyl group, a trimethoxysilyl radical, A methyl dimethoxy silyl radical, a dimethyl methoxy silyl radical, a triethoxy silyl radical, A methyl diethoxy silyl radical, a dimethylethoxy silyl radical, tri-acetoxysilyl group, It is a methyl diacetoxysilyl radical, a dimethylacetoxysilyl group, a trihydroxysilyl group, a methyl dihydroxy silyl radical, and a dimethyl hydroxy silyl radical, and they are a trichlorosilyl radical, methyldichlorosilyl group, and a dimethyl chlorosilyl group especially preferably.

[0024] Moreover, in the general formula (I) of said ionicity compound (A), the integer of a, b and c0, or 1-3 and d are the integers of 1-4, and it is  $a+b+c+d=4$ . Among these, the thing of  $d=1$  is desirable.

[0025] In said ionicity compound (A), D is a univalent cation. Specifically A proton, Carbenium ion [ such as thoria reel carbenium ion and trimethyl carbenium ion ], such as triphenyl carbenium ion and tree (p-tolyl) carbenium ion, Tropylium ion, ferro SENIUMU ion, trimethyl ammonium ion, Ammonium ion, such as tree n-butyl ammonium ion, N, and N-dimethyl anilinium ion, Alkali-metal ion, such as oxonium ions, such as a trimethyl oxonium ion and a triethyl oxonium ion, a lithium, sodium, and a potassium, etc. is mentioned.

[0026] They are trialkyl oxonium ions, such as dialkyl anilinium ion, such as thoria reel carbenium ion [ such as a proton, triphenyl carbenium ion, and tree (p-tolyl) carbenium ion ], N, and N-dimethyl anilinium ion, N, and N-diethyl anilinium ion, a trimethyl oxonium ion, and a triethyl oxonium ion, preferably [ among these ].

[0027] In this invention, a metallic oxide, a metal halogenide, a metal hydroxide, a metal alkoxide, a carbonate, a sulfate, a nitrate, acetate, silicate, an organic high molecular compound, etc. can use it suitably as particle support.

[0028] As a metallic oxide, it is a silica, an alumina, a titania, a magnesia, a zirconia, calcia, a zinc oxide, an iron oxide, copper oxide, etc., and a magnesium chloride, a calcium chloride, barium chloride, a sodium chloride, potassium chloride, a lithium chloride, etc. can be illustrated as a metal halogenide. As a metal hydroxide, an aluminum

hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, a barium hydroxide, etc. are mentioned, and they are magnesium ethoxide, magnesium methoxide, etc. as a metal alkoxide. As a carbonate, a calcium carbonate, a basic calcium carbonate, a magnesium carbonate, basic magnesium carbonate, a barium carbonate, a strontium carbonate, a sodium carbonate, potassium carbonate, copper carbonate, etc. are mentioned. As a sulfate, a calcium sulfate, magnesium sulfate, a barium sulfate, strontium sulfate, a sodium sulfate, potassium sulfate, a copper sulfate, an iron sulfate, etc. are mentioned as a sulfate. As a nitrate, a calcium nitrate, a magnesium nitrate, a barium nitrate, a strontium nitrate, a sodium nitrate, a potassium nitrate, a copper nitrate, iron nitrate, etc. are mentioned. As acetate, calcium acetate, magnesium acetate, barium acetate, strontium acetate, sodium acetate, potassium acetate, etc. are mentioned. As silicate, magnesium silicates, calcium silicate specific silicates, etc., such as a mica and talc, are mentioned. Silicate, such as magnesium silicates and calcium silicates, such as a silica, an alumina, a mica, and talc, and a specific silicate, is [ among these ] desirable.

[0029] Especially for a limit, the mean particle diameter of these support is usual although there is nothing. It is the range of 0.1 to 2,000 micrometer, and is the range of 5-100 micrometers still more preferably one to 1,000 micrometer preferably. Moreover, especially for a limit, specific surface area is usual although there is nothing. It is the range which is 0.1- 2,000m<sup>2</sup>/g, and it is 10- 1,500m<sup>2</sup>/g preferably, and is the range of 100- 1,000m<sup>2</sup>/g still more preferably.

[0030] It is possible to contact said ionicity compound (I) and particle-like support by the approach of arbitration in manufacture of the component (A) of this invention, and although you may make it contact directly under the nonexistence of an organic solvent, generally contact is performed in an organic solvent. As an organic solvent here Aliphatic hydrocarbon, such as a pentane, a hexane, a heptane, and Deccan, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, A methylene chloride, chloroform, a chlorobenzene, a dichlorobenzene, Halogenated hydrocarbon, such as trichlorobenzene and chloro toluene, diethylether, A tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol wood ether, Ether and N,N-dimethylformamide, such as diethylene-glycol wood ether, Amides, such as N,N-dimethylacetamide, N-methyl PIROPIDON, and hexamethylphosphoramide Alcohols, such mixture, etc., such as a methanol, ethanol, propanol, n-butanol, 2-ethylhexyl alcohol, and decanol, are usable.

[0031] In consideration of the conditions of the organic solvent to be used or others, the contact to said ionicity compound (I) and particle-like support is possible at the temperature of arbitration, and is usually performed in -80 degrees C - 300 degrees C. The range where contact temperature is desirable is -50 degrees C - 200 degrees C, and the still more desirable range is 0 degree C - 150 degrees C.

[0032] Although there is especially no limit in the amount used to the particle-like support of said ionicity compound (I), an ionicity compound (I) is usually the range of the 0.0001 - 1,000,000 weight section to the 100 weight sections of particle-like support. although the polymerization activity of the catalyst for propylene polymerizations will tend to improve if the amount of the ionicity compound (I) used is made [ many ], if the balance of polymerization activity and a manufacturing cost is taken into consideration — the amount of the ionicity compound (I) used — the particle-like support 100 weight section — receiving — desirable — It is the range of the 0.1 - 10,000 weight section, and is the range of the 1 - 1,000 weight section still more preferably.

[0033] Said ionicity compound (I) will be supported by particle-like support by such approach, and the component (A) of this invention will be given. Although it is guessed that the format of support here is what is depended on a chemical bond, it may be based on other formats, for example, physical adsorption.

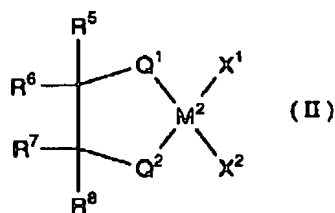
[0034] The component (B) in this invention is a metallocene compound which has the specific structure of cross linkage, and it is indispensable in order to obtain the copolymer of the amount of macromolecules which consists of a propylene and ethylene at least.

[0035] Generally as a metallocene compound for propylene polymerizations, what constructed the bridge with two atoms, the thing over which the radical which has a \*\*2 \*\* cyclopentadienyl ring structure constructed the bridge with one atoms, such as a silicon atom and a carbon atom, or \*\* ethylene, is known. Especially former \*\* is made useful in order to give the polypropylene of stereoregularity higher than latter \*\* and the amount of macromolecules.

[0036] However, when a propylene and ethylene were copolymerized according to the support catalyst which becomes the Patent Publication Heisei No. 501573 [ seven to ] official report from the co-catalyst component of a publication, and the aforementioned \*\* as a result of examination of this invention persons, it became clear that molecular weight fell remarkably compared with the case where it homopolymerizes, and also a polymer may adhere to a reactor. On the other hand, when at least one side uses what is the indenyl group which has a substituent for the 2nd place among the radicals which have a cyclopentadienyl ring structure also in the aforementioned \*\*, it becomes possible to obtain the propylene-ethylene copolymer of the amount of giant molecules remarkably, without being accompanied by the fall of such molecular weight, and adhesion in the reactor of a polymer.

[0037] Hereafter, the component (B) used of a catalyst component by this invention is explained concretely. A component (B) is a metallocene compound which has the following structure.

[Formula 7]



[0038] It is chosen among a general formula (II) from the hydrocarbon groups of R5, R6, R7 and a hydrogen atom, a halogen atom, and carbon numbers 1-20, and it may be mutually the same or you may differ well. Furthermore, R5, R6, R7, and R8 may join together mutually [ two or more ], and cyclic structure may be formed. As a hydrocarbon group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, a phenyl group, etc. are mentioned. A hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, and a phenyl group are [ among these ] desirable, and especially a desirable thing is a hydrogen atom.

[0039] Q1 and Q2 are hydrocarbon groups which have a cyclopentadienyl frame, and at least one side is a permutation indenyl group which has a substituent in the 2nd place. When Q1 and Q2 are shown more concretely, a cyclopentadienyl group, 2-methylcyclopentadienyl radical, 3-methylcyclopentadienyl radical, 2, 3-dimethylcyclopentadienyl radical, 2, 4-dimethylcyclopentadienyl radical, 2, 5-dimethylcyclopentadienyl radical, 3, 4-dimethylcyclopentadienyl radical, 2 and 3, 4-trimethylcyclopentadienyl radical, 2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl radical, a tetramethylcyclopentadienyl radical, 2-ethylcyclopentadienyl radical, 3-ethylcyclopentadienyl radical, 2, 3-diethyl cyclopentadienyl group, 2, 4-diethyl cyclopentadienyl group, 2, 5-diethyl cyclopentadienyl group, 3, 4-diethyl cyclopentadienyl group, a 2-t-butylcyclopentadienyl radical, a 3-t-butylcyclopentadienyl radical, 1-indenyl group, 4, 5 and 6, a 7-tetrahydro (1-indenyl) radical, etc. are illustrated.

[0040] moreover, as an indenyl group which has a substituent in the 2nd place A 2-methyl-(1-indenyl) radical, a 2-ethyl-(1-indenyl) radical, A 2-n-propyl-(1-indenyl) radical, a 2-i-propyl-(1-indenyl) radical, A 2-t-butyl-(1-indenyl) radical, 2-methyl-4-i-propyl - (1-indenyl group), 2-methyl-4-phenyl - (1-indenyl group), 2-methyl-4-(1-naphthyl)-(1-indenyl group), 2 and 4, 7-TORIMECHIRU - (1-indenyl group), etc. are illustrated. In addition, 9-fluorenyl group which has 9-fluorenyl group and a substituent in this invention is included by the indenyl group which has a substituent in the 2nd place.

[0041] Moreover, M2 is titanium or a zirconium, and X1 and X2 are chosen from a halogen atom, a hydrogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an amide group, and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30, they may be mutually the same or may differ well. As a hydrocarbon group, they are a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, a phenyl group, etc.

[0042] When the compound expressed with a general formula (II) is shown more concretely, 1, 2-screw [2-methyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, 1, 2-screw [2, 4, and 7-TORIMECHIRU-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, 1, 2-screw [2-ethyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, 1, 2-screw [2-i-propyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, 1, 2-methyl -4 and 2-screw [5-benzoindenyl] butane zirconium dichloride, 1, 2-methyl -4 and 2-screw [5-benzoindenyl] ethane zirconium dichloride, 1, 2-screw [2-n-propyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, It is 1-(2-methyl-eta5-1-indenyl)-2-[2-ethyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride etc. What changed these zirconiums to titanium, and the thing which changed the chlorine atom to hydrocarbon groups, such as other halogen atoms, a hydrogen atom, an amide group, an alkoxy group, a methyl group, and benzyl, are also usable.

[0043] Even if components other than the above are used for the catalyst for propylene copolymerization of this invention if needed, it does not interfere. As an example of such a component, an organoaluminum compound, an organolithium compound, an organic magnesium compound, an organic zinc compound, etc. are raised. More specifically Trimethylaluminum, triethylaluminum, Trialkylaluminums, such as tree n-butyl aluminum, tree i-butyl aluminum, and tree n-hexyl aluminum, Dialkyl aluminum halide and alkylaluminum dihalide, such as diethyl aluminum dichloride and ethyl aluminum dichloride, Dialkyl aluminum alkoxides, such as diethyl aluminum ethoxide and a diethyl aluminum phenoxide, or a phenoxide, Aluminosane, such as methyl aluminosane and i-butyl aluminosane, methyl lithium, n-butyl lithium, s-butyl lithium, diethyl magnesium, benzyl ethyl magnesium, ethyl magnesium chloride, diethylzinc, etc. are mentioned.

[0044] The catalyst for propylene copolymerization of this invention is prepared by contacting other components to the above-mentioned component (A) and a component (B) pan if needed. There is especially no limit in the approach of preparation, and you may prepare by introducing each component into the reactor which performs a polymerization separately, and making it contact within a reactor, and may prepare outside a reactor beforehand.

[0045] When introducing separately an above-mentioned component (A) and an above-mentioned component (B) into the reactor which performs a polymerization and making the catalyst for olefin polymerization prepare within a reactor, a component (A) and a component (B) may be introduced as it is, but where the oil of a hexane, a heptane, a hydrocarbon solvent called toluene, paraffin series, a naphthene, or an aromatic series system, grease, etc. are distributed, you may introduce.

[0046] When contacting a component (A) and a component (B) outside a reactor and preparing the catalyst for olefin polymerization, generally contact is performed in an organic solvent. As an organic solvent, ether, such mixture, etc., such as halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as a pentane, a hexane, a heptane, and Deccan, benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, a methylene

chloride, chloroform, a chlorobenzene, a dichlorobenzene, trichlorobenzene, and chloro toluene, diethylether, a tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol wood ether, and diethylene-glycol wood ether, are usable here.

[0047] Although the temperature is determined as arbitration in consideration of the conditions of the organic solvent to be used or others when contacting a component (A) and a component (B) outside a reactor, it is usually carried out in -80 degrees C - 200 degrees C. The range where contact temperature is desirable is -50 degrees C - 120 degrees C, and the still more desirable range is 0 degree C - 100 degrees C.

[0048] After contacting both components in the above-mentioned organic solvent and preparing the catalyst for olefin polymerization, you may introduce into the reactor which performs a polymerization as it is, and after solid liquid separation, reduced pressure distilling off, etc. remove the liquid phase, you may introduce. It is also possible to supply, after washing with a hexane, toluene, etc. furthermore, the ionicity compound which especially a limit does not have in the amount of the component (B) used to a component (A), and is usually contained in a component (A), and/or 1Eq of its residue — receiving — a component (B) — it is 0.01-20Eq, the ionicity compound preferably contained in a component (A), and/or 1Eq of its residue — receiving — 0.05-10Eq — it is — further — desirable — 0.02-5Eq — especially — desirable — It is the range of 0.1Eq - 2Eq.

[0049] The catalyst for propylene copolymerization of this invention is effective in especially copolymerization of a propylene and ethylene. That is, if little ethylene is copolymerized in a propylene according to the catalyst which consists of a metallocene compound over which the bridge is generally constructed with the component (A) and the silicon atom, compared with the case where a propylene is homopolymerized, molecular weight will fall remarkably. However, in this invention, since the olefin polymerization catalyst with which the metallocene compound of a specific solid-state catalyst component and the specific structure of cross linkage was combined is used, the propylene-ethylene copolymer of the amount of giant molecules can be manufactured, without being accompanied by adhesion in the reactor of a polymer, without causing a molecular-weight fall.

[0050] Next, the manufacture approach of the propylene copolymer using the catalyst for propylene copolymerization of this invention is explained. In the manufacture approach of the propylene copolymer of this invention, it is possible for especially a limit not to have the polymerization method and it to carry out selection use of the polymerization method of arbitration. The bulk polymerization specifically performed in a liquid propylene, the solution polymerization performed in the liquid phase to the bottom of existence of an inactive solvent, a slurry polymerization, and the vapor phase polymerization performed in a gaseous-phase monomer are mentioned. A bulk polymerization and a vapor phase polymerization are [ among these ] desirable.

[0051] Although there is especially no limit in polymerization temperature, in order to obtain the copolymer of the amount of macromolecules with sufficient productivity by the shape of a particle, it usually exceeds 0 degree C and is carried out in a less than 150-degree C temperature requirement. The range where polymerization temperature is desirable is 10-130 degrees C, is 25-95 degrees C still more preferably, and is 45 degrees C - 85 degrees C especially preferably.

[0052] In the polymerization in the liquid phase, in ordinary pressure -70 kg/cm<sup>2</sup> and a gaseous phase, the pressure at the time of a polymerization has the common range of ordinary pressure -50 kg/cm<sup>2</sup>, and can choose the suitable range in consideration of the property of the propylene copolymer which it is going to obtain, productivity, etc. Moreover, at the time of a polymerization, molecular weight can be adjusted with the means of arbitration, such as installation of hydrogen, and selection of temperature and a pressure.

[0053] weight average molecular weight of the propylene copolymer obtained by this invention 100,000 or more — it is — desirable — 120,000 or more — further — desirable — It is 150,000 or more. Moreover, the propylene content of the propylene copolymer obtained by this invention is 80 % of the weight or more, and is 95 - 99.5 % of the weight still more preferably 90 to 99.9% of the weight preferably. It is also possible to copolymerize high-class olefins, such as 1-butene, 1-hexene, and 1-octene, in the pan other than a propylene and ethylene by the manufacture approach of this invention. These contents are usually less than 20 % of the weight. It is also possible to carry out copolymerization of the small quantity for conjugation or nonconjugated diene of vinyl aromatic compound [ such as styrene and vinyltoluene, ], butadiene, isoprene, chloroprene, 1, and 4-hexadiene etc. in the range which furthermore does not deviate from the main point of this invention.

[0054]

[Effect of the Invention] Since it comes to put together the metallocene compound which has a specific solid-state catalyst component and the specific structure of cross linkage, the catalyst for propylene copolymerization of this invention is not accompanied by the propylene-ethylene copolymer of the amount of giant molecules, but gives adhesion in the reactor of a polymer for it by the shape of powder somatic [ good ].

[0055]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention in more detail, unless it deviates from the meaning of this invention, it is not limited to these.

[0056] Manufacture of a component (A) (A-1): Manufacture 1-BUROMO of 1 ionicity compound - 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro phenylbenzene 3.85g (1.86mmol) was dissolved in diethylether 50ml. Furthermore, at -78 degrees C, 10.5ml (1.6 mol/l) of hexane solutions of n-butyl lithium was dropped, and it agitated for 30 minutes. The obtained solution was added in 200ml (50 mmol/l) of hexane solutions of tris (pentafluorophenyl) borane, and the product was obtained as a solid-state by agitating for 20 minutes at 25 degrees C. The obtained solid-state was washed by the hexane after removing a solution layer, and the vacuum drying was performed.

[0057] After dissolving 1.66g of solid-states obtained above in tetrahydrofuran 10ml and cooling to -78 degrees C, the 1.5 ml hexane solution (1.6 mol/l.) of n-butyl lithium was dropped, and it agitated for 45 minutes. It is



tetrachlorosilane about this solution. It added in the solution which dissolved 2.7ml in tetrahydrofuran 10ml, and agitated for 15 minutes at 25 degrees C. The tetrahydrofuran was distilled off after adding heptane 100ml to this solution. The vacuum drying of the residue which removed the heptane layer was carried out after washing by the hexane. After adding dichloromethane 50ml furthermore and removing insoluble matter, the 1.65g product was obtained by distilling off dichloromethane.

[0058] After dissolving 1.65g of this product in dichloromethane 30ml, dimethyl anilinium chloride 0.31g was added and it agitated for 5 minutes at 25 degrees C. It is [ distilling off and ] N and N-dimethyl anilinium tris (pentafluorophenyl) (p-trichlorosilyl tetrafluoro phenyl) borate by carrying out a vacuum drying about the dichloromethane after removing insoluble matter. 1.7g was obtained.

[0059] 2) It is a silica (Devi Fuji Son 952) to contact dichloromethane 30ml with particle-like support. It is said ionicity compound to the slurry which added 0.5 g. The solution made to dissolve 0.3g in dichloromethane 6ml was added. After making it flow back under churning for 2 hours, the supernatant was removed, it washed by dichloromethane and the solid-state catalyst component (A-1) was obtained.

[0060] (A-2): In preparation of the ionicity compound of A-1, after using dimethyldichlorosilane instead of tetrachlorosilane and preparing N and N-dimethyl anilinium tris (pentafluorophenyl) [p-(chloro dimethylsilyl) tetrafluoro phenyl] borate, the solid-state catalyst component was prepared similarly.

[0061] (Component B) (B-1): 1, 2-methyl 4, 5, and 6 and 2-screw [7-tetrahydro-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, : 1, 2-screw (eta5-9-fluorenyl) ethane zirconium dichloride, (B-2) : 1, 2-screw [2-methyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, (B-3) : 1, 2-screw [2-methyl-4-phenyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, (B-4) 1, 2-screw [2 and 4-dimethyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride.

[0062] 5ml 1,2,4-trichlorobenzene is taken in the measurement test tube of weight average molecular weight, and it is sample abbreviation to this. 2.5mg was supplied. After making a plug this test tube, the sample was dissolved with the 160-degree C thermostat. After filtering the obtained solution with a sintered filter, the filtrate was measured using gel-permeation-chromatography equipment 150C made from Waters (column: a part for Shodex AT-806MS, column temperature [ of 140 degrees C ], and solvent flow rate/ of 1ml).

[0063] After measuring a propylene and a hexene content FT-IR spectrum, it computed using the calibration curve created from the sample of presentation known.

[0064] Preparation of the catalyst for example 11 olefin polymerization (B-1) The 30mg (A-1) of the above-mentioned components was added in the solution which mixed 4ml of 0.5 mmol/L-toluene solutions, and 1ml of triisobutylaluminum (it abbreviates to TIBA hereafter.) toluene solutions of 0.5 mol/L, it agitated for 3 minutes, and the slurry of the catalyst for olefin polymerization was obtained.

[0065] 2) To the autoclave of polymerization 1.5L of an olefin 2ml [ of n-BuLi-hexane solutions of 0.2 mol/l ] and propylene 8mol is added, a temperature up is carried out to 50 degrees C, and the partial pressure ethylene It introduced until it became 1.2kg/cm<sup>2</sup>. Then, the above-mentioned catalyst for olefin polymerization was pressed fit into the autoclave, and the polymerization was performed for 30 minutes, supplying continuously so that the value of the above [ an ethylene partial pressure ] may be maintained. Measurement evaluation of the existence of adhesion in polymerization activity (g/g-cat and h), polymerization body composition, weight average molecular weight, and the autoclave of a polymer was carried out. A result is the weight average molecular weight of the propylene copolymer which adhesion of the polymer into an autoclave was not seen but was obtained as shown in the 1st table. It was 102,000. In addition, it was 65,000 when the weight average molecular weight of the propylene homopolymer obtained on the same conditions was measured.

[0066] It carried out like the example 1 except conditions given in an example 2 - the 10 1st table. A result is collectively shown in the 1st table. In the case of which, adhesion of the polymer into an autoclave was not seen. In addition, the hexene used in the examples 6 and 8 was introduced into a propylene and coincidence.

[0067] 1 and 2-screw (4, 5, 6, 7-tetrahydro-eta5-1-indenyl) ethane zirconium dichloride was used instead of setting in the example of comparison 1 example 1 (B-1), and also it carried out similarly. Adhesion of the polymer into an autoclave was seen and the weight average molecular weight of the obtained propylene copolymer was 29,000. Moreover, the weight average molecular weight of the propylene homopolymer obtained on the same conditions was 32,000.

[0068] Screw [2-methyl-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride was used instead of setting in the example of comparison 2 example 1 (B-1), and also it carried out similarly. Adhesion of the polymer into an autoclave was seen and the weight average molecular weight of the obtained propylene copolymer was 95,000. Moreover, weight average molecular weight of the propylene homopolymer obtained on the same conditions It is 213,000 and the remarkable fall of molecular weight arose by copolymerization.

[0069] It is a silica (Devi Fuji Son 952) to preparation dichloromethane 30ml of an example of comparison 31 solid-state catalyst component. It is N and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate to the slurry which added 0.5 g. The solution made to dissolve 0.3g in dichloromethane 6ml was added. After making it flow back under churning for 2 hours, the supernatant was removed, it washed twice with 10ml toluene, and the solid-state catalyst component was obtained.

[0070] 2) It carried out similarly except having used the above-mentioned solid-state catalyst component instead of the component (A) in the polymerization example 1 of an olefin. Intense adhesion of a polymer was seen in the autoclave and the obtained propylene copolymer was massive. The weight average molecular weight of the obtained propylene copolymer was 421,000. The weight average molecular weight of the propylene homopolymer obtained on the same conditions was 453,000.

[0071] The result of an example and the example of a comparison is collectively shown in the 1st table.

第1表

	成分 (A)	成分 (B)	プロピレン mol	エチレン kg/cm <sup>2</sup>	ヘキセン mol	重合温度 ℃
実施例 1	(A-1)	(B-1)	8	1.2	—	50
2	(A-2)	(B-2)	8	1.2	—	50
3	(A-2)	(B-2)	8	2.0	—	50
4	(A-2)	(B-3)	8	1.2	—	50
5	(A-2)	(B-3)	8	2.0	—	50
6	(A-1)	(B-3)	8	1.2	1	50
7	(A-2)	(B-4)	8	1.2	—	60
8	(A-2)	(B-4)	7	1.2	1	60
9	(A-2)	(B-5)	8	1.2	—	50
10	(A-2)	(B-5)	8	2.0	—	50
比較例 1	(A-2)	X	8	1.2	—	50
2	(A-2)	Y	8	1.2	—	50
3	Z	(B-2)	8	1.2	—	50

X : 1, 2-ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ- $\eta^5$ -インデニル)エタンジルコニウムジクロライド

Y : ビス[2-メチル( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド

Z : [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

[0072]

第1表 (続)

	重合活性 g/g-cat·h	プロピレン含量 重量%	エチレン含量 重量%	ヘキセン含量 重量%	重量平均分子量 ×1,000 (*)	重合体の 付着
実施例 1	4500	98.5	1.5	—	102 (65)	無
2	5900	98.7	1.3	—	120 (72)	無
3	8900	97.7	2.3	—	147 (72)	無
4	12000	98.8	1.2	—	308 (110)	無
5	17600	97.6	2.4	—	342 (110)	無
6	9500	96.6	1.6	1.8	290 (110)	無
7	15200	99.1	0.9	—	824 (780)	無
8	19000	97.0	1.7	1.3	791 (780)	無
9	11600	98.9	1.1	—	324 (143)	無
10	17900	97.5	2.5	—	345 (143)	無
比較例 1	4320	98.5	1.5	—	29 (32)	有
2	13200	98.2	1.8	—	95 (213)	有
3	7520	98.5	1.5	—	421 (453)	有

\* ( ) 内はプロピレンを単独重合した場合の値

[0073] The 1st table shows there being no fall of molecular weight, even if the catalyst for propylene copolymerization of this invention copolymerizes ethylene, since the specific solid-state catalyst component and the specific metallocene compound are put together, and giving a copolymer in high activity, without being accompanied by adhesion in the reactor of a polymer.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120733

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) IntCl.<sup>9</sup>

C 0 8 F 210/06

4/642

210/16

識別記号

F I

C 0 8 F 210/06

4/642

210/16

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-281057

(22) 出願日 平成 8 年(1996)10月23日

(71) 出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社

東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72) 発明者 石垣 聡

大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ

オレフィン株式会社大分研究所内

(72) 発明者 日隈 新次

大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ

オレフィン株式会社大分研究所内

(72) 発明者 稲沢 伸太郎

大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ

オレフィン株式会社大分研究所内

(74) 代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン共重合用触媒およびその触媒を用いたプロピレン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

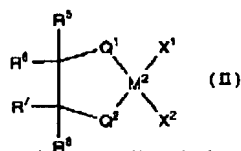
【解決課題】 重合体の反応器への付着を伴わず、高分子量の少なくともプロピレンとエチレンからなる共重合体を与えるプロピレン共重合用触媒を与える。

【構成】 一般式 (I)

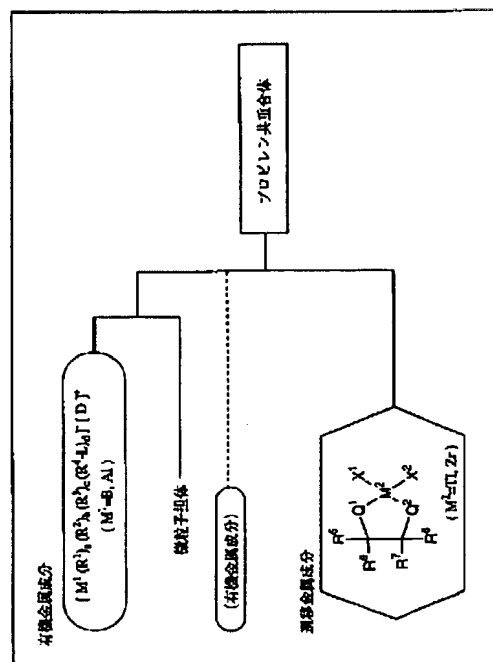
$[M^1 (R^1)_a (R^2)_b (R^3)_c (R^4-L)_d]^- [D]^-$

(I)

(式中の記号は明細書に記載の意味を表わす。) で表されるイオン性化合物と微粒子担体を接触させて得られる固体触媒成分 (A)、及び一般式 (II)

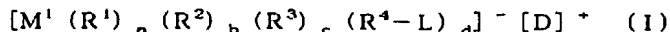


(式中の記号は明細書に記載の意味を表わす。) の構造を有するメタロセン化合物からなるプロピレン共重合用触媒、および前記触媒を用いるプロピレン含量が80重量%以上かつ重量平均分子量が100,000以上の共重合体を得るプロピレン共重合体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(A)：下記一般式(I)

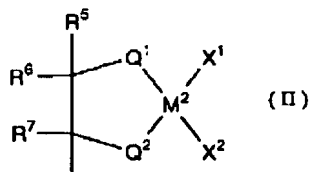


(式中、 $M^1$ はホウ素またはアルミニウムであり、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は同一でも異なってもよく、各々炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基またはハロゲン原子であり、 $R^4$ は炭素数1～20のアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、ハロゲン化アリーレン基、シラニレン基、置換シラニレン基、シラアルキレン基、置換シラアルキレン基、オキサシラニレン基、置換オキサシラニレン基またはオキサシラアルキレン基であり、 $L$ はシリル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基またはアミノ基であり、

$D$ は1価のカチオンであり、

$a$ 、 $b$ および $c$ は0または1～3の整数、 $d$ は1～4の整数であり、かつ $a+b+c+d=4$ である。)で表されるイオン性化合物と微粒子担体を接触させて得られる固体触媒成分、および成分(B)：下記一般式(II)

【化2】



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $Q^1$ および $Q^2$ はシクロペンタジエニル骨格を有する炭化水素基であって、少なくとも一方は2位に置換基を有する置換インデニル基であり、 $M^2$ はチタンまたはジルコニウムであり、 $X^1$ および $X^2$ は、同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミド基または炭素数1～30の炭化水素基である。)の構造を有するメタロセン化合物からなるプロピレン共重合用触媒。

【請求項2】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ が水素原子である請求項1記載のプロピレン共重合用触媒。

【請求項3】  $Q^1$ 、 $Q^2$ の少なくとも一方が、2位にメチル基またはエチル基を有するインデニル基である請求項1または2記載のプロピレン共重合用触媒。

【請求項4】  $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がペンタフルオロフェニル基である請求項1乃至3のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒。

【請求項5】  $R^4$ がテトラフルオロフェニレン基である請求項4記載のプロピレン共重合用触媒。

【請求項6】  $L$ がトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基またはジメチルクロロシリル基である請求項

【化1】

1乃至5のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒。

【請求項7】  $D$ がジアルキルアニリニウムイオンである請求項1乃至6のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒の存在下に、プロピレンと少なくともエチレンを共重合させ、プロピレン含量が80重量%以上かつ重量平均分子量が100,000以上の共重合体を得るプロピレン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロピレン共重合用触媒およびその触媒を用いたプロピレン共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、プロピレンと少なくともエチレンからなる高分子量の共重合体を、重合体の反応器への付着を伴わずに与えるプロピレン共重合用触媒およびその触媒を用いたプロピレン共重合体の製造方法に関する。

【0002】

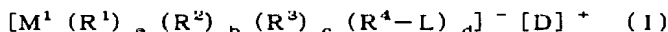
【従来の技術】メタロセン化合物とアルミノキサンあるいは有機ホウ素化合物からなる触媒によりオレフィンの共重合体を得ることは公知であり、このような触媒から得られる共重合体はシート、フィルム、ラミネートといった分野での利用が期待されている。例えば、特開平2-173015号公報、同2-173016号公報、同2-173110号公報、同2-255812号公報などに特定のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒によりプロピレン、 $\alpha$ -オレフィンおよびエチレンからなる共重合体を得られることが開示されている。しかしながら、これらにおいては重合体を粒子状で得ることが困難であり、重合体が反応器の器壁に付着したりするなどのため、工業的な生産に適用することは困難である。

【0003】メタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒において上記問題を解決する試みとしては、メタロセン化合物やアルミノキサンを固体担体上に担持する方法が提案されており、例えば特開昭61-108610号公報、同61-296008号公報、同63-280703号公報、同63-22804号公報、同63-51405号公報、同63-51407号公報、同63-55403号公報、同63-61010号公報、同63-248803号公報、特開平4-100808号公報、特開平3-74412号公報、特開平3-709号公報、同4-7306号公報等において、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナなどの無機金属酸化物にメタロセン化合物とメチルアルミノキサンを担持させた固体触媒を用いたオレフィンの重合法が開示されている。また、特開昭61-276805号公報、特開平3-74415号公報などにおいてはメチルアルミノキサンを担持した金属酸化物とメタロセン化合物を用いた重合法が開示されてい

る。しかしこれらにおいても、反応器への重合体の付着の問題が十分に解決されているとはいえず、特にプロピレン共重合体の製造において重合体の付着がなほだしい。

【0004】また、アルミノキサンの代わりに有機ホウ素化合物を用いることも公知であって、さらに有機ホウ素化合物を担体上に担持することも提案されている。例えば、特開平5-239138号公報、特開平5-247128号公報、特開平7-10917号公報などにも有機ホウ素化合物を担体上に担持したものが開示されているが、これらはいずれも重合体の反応器への付着が十分に解決されているとはいえず、やはりプロピレン共重合体の製造時にこれらの問題がはなほだしい。

【0005】特発平7-501573号公報には本発明の成分(A)に相当する触媒成分が開示されている。その成分を用いたプロピレンの単独重合体の製造においては重合体粒子の反応器への付着が改善されてはいるものの、プロピレン共重合体を製造した場合にはこれらの問題が解決されているとはいえず。また該公報に記載のメタロセン化合物を用いてプロピレンとエチレンを共重合した場合には、プロピレンを単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下するという問題があり、得られる共重合体は工業的な利用が困難である。



(式中、 $M^1$ はホウ素またはアルミニウムであり、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は同一でも異なってもよく、各々炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基またはハロゲン原子であり、 $R^4$ は炭素数1~20のアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、ハロゲン化アリーレン基、シラニレン基、置換シラニレン基、シラアルキレン基、置換シラアルキレン基、オキサシラニレン基、置換オキサシラニレン基またはオキサシラアルキレン基であり、 $L$ はシリル基、ヒドロキシシル基、カルボキシシル基またはアミノ基であり、 $D$ は1価のカチオンであり、 $a$ 、 $b$ および $c$ は0または1~3の整数、 $d$ は1~4の整数であり、かつ $a+b+c+d=4$ である。)で表されるイオン性化合物と微粒子担体を接触させて得られる固体触媒成分、および成分(B):下記一般式(II)

【化4】(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20の炭化水素基であり、 $Q^1$ および $Q^2$ はシクロペンタジエニル骨格を有する炭化水素基であって、少なくとも一方は2位に置換基を有する置換インデニル基であり、 $M^2$ はチタンまたはジルコニウムであり、 $X^1$ および $X^2$ は、同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミド基または炭素数1~30の炭化水素基である。)の構造を有するメタロセン化合物からなるプロピレン共重合用触媒、

【0006】このようにメタロセン化合物からなる触媒により重合体の反応器への付着を伴わずに、プロピレンと少なくともエチレンからなる高分子量の共重合体を与える製造技術は、未だ十分に確立されているとはいえず、現在の現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、重合体の反応器への付着を伴わずに、プロピレンと少なくともエチレンとからなる高分子量の共重合体を与えるプロピレン共重合用触媒およびそれを用いたプロピレン共重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記状況に鑑み鋭意検討した結果、特定のイオン性化合物を微粒子担体に接触させて得られる固体触媒成分を、特定の構造を有するメタロセン化合物と組み合わせることにより、重合体の反応器への付着を伴わずにプロピレンと少なくともエチレンとからなる高分子量の共重合体を与えることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、

1) 成分(A):下記一般式(I)

【化3】

【0010】2)  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ が水素原子である前記1記載のプロピレン共重合用触媒、

3)  $Q^1$ 、 $Q^2$ の少なくとも一方が、2位にメチル基またはエチル基を有するインデニル基である前記1または2記載のプロピレン共重合用触媒、

4)  $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がペンタフルオロフェニル基である前記1乃至3のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒、

5)  $R^4$ がテトラフルオロフェニレン基である前記4記載のプロピレン共重合用触媒、

6)  $L$ がトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基またはジメチルクロロシリル基である前記1乃至5のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒、

7)  $D$ がジアルキルアニリニウムイオンである前記1乃至6のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒、および

8) 前記1乃至7のいずれかに記載のプロピレン共重合用触媒の存在下に、プロピレンと少なくともエチレンを共重合させ、プロピレン含量が80重量%以上かつ重量平均分子量が100,000以上の共重合体を得るプロピレン共重合体の製造方法を提供するものである。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において使用するイオン性化合物(A)は下記一般式(I)で表わされる。

【化5】

$$[M^1(R^1)_a(R^2)_b(R^3)_c(R^4-L)_d]^- [D]^+ \quad (I)$$

式中、 $M^1$ はホウ素またはアルミニウムであり、好ましくはホウ素である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、これらは互いに異なってもよく、同一でもよい。炭化水素基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ハロゲン化アリール基が挙げられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。これらのうち好ましくはアルキル基、アリール基およびハロゲン化アリール基であり、特に好ましくはアリール基およびハロゲン化アリール基である。

【0012】アリール基の具体的としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等が例示できる。

【0013】ハロゲン化アリール基の具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基等のジフルオロフェニル基、2, 3, 4-トリフルオロフェニル基、2, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基等のトリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基等のテトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、およびこれらのフッ素原子を塩素、臭素等の他のハロゲン原子に換えたものなどが挙げられる。

【0014】ハロゲン化アリール基の他の具体例としては、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等のビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 3, 4-トリリス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 3, 5-トリリス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリリス(トリフルオロメチル)フェニル基等のトリリス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 3, 5, 6-テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル基等のテトラキス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル基等およびこれらのフッ素原子を塩素、臭素等、他のハロゲン原子に置き換えたものなどが挙げられる。

$$-[Si(Z^1Z^2)-Z^3-]_nSiZ^3Z^4Z^5 \quad (III)$$

式(III)において、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ および $Z^5$ は、各々独立して、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アシルオキシ基、炭素数1～20の炭化水素基の中から選ばれ、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$ のうち少なくとも一つは

【0015】これらハロゲン化アリール基の中でも、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基などのフルオロフェニル基が好ましく、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基がさらに好ましく、ペンタフルオロフェニル基が最も好ましい。

【0016】前記イオン性化合物の一般式(I)において、 $R^4$ は炭素数1～20のアルキレン基、ハロゲン置換アルキレン基、アリーレン基、ハロゲン置換アリーレン基、シラニレン基、置換シラニレン基、シラアルキレン基、置換シラアルキレン基、オキサシラニレン基、置換オキサシラニレン基、オキサシラアルキレン基のいずれかである。

【0017】具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、3-フルオロ-*o*-フェニレン基、4-フルオロ-*m*-フェニレン基、2-フルオロ-*p*-フェニレン基等のフルオロフェニレン基、3, 4-ジフルオロ-*o*-フェニレン基、4, 5-ジフルオロ-*m*-フェニレン基、3, 5-ジフルオロ-*p*-フェニレン基等のジフルオロフェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-*p*-フェニレン基等のトリフルオロフェニレン基、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-*p*-フェニレン基等のテトラフルオロフェニレン基が挙げられる。

【0018】これらのうち好ましいのは、2, 4, 5-トリフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 4, 6-トリフルオロ-*m*-フェニレン基、4, 5, 6-トリフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-*p*-フェニレン基、2, 3, 6-トリフルオロ-*p*-フェニレン基、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*o*-フェニレン基、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-*p*-フェニレン基であり、特に好ましいのは、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-*p*-フェニレン基である。

【0019】本発明におけるイオン性化合物(A)の一般式(I)中、 $L$ はシリル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基のいずれかである。シリル基の例としては、下記式(III)で表わされるものが挙げられる。

【化6】

ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アシルオキシ基のいずれかである。 $Z^6$ は酸素原子、イミノ基、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数1～20のオキサアルキレン基のいずれ

れかである。nは0または1～10の整数である。

【0020】より具体的には、トリクロロシリル基、トリプロモシリル基、トリヨードシリル基等のトリハロゲンシリル基やメチルジクロロシリル基、エチルジクロロシリル基、n-プロピルジクロロシリル基等のアルキルジハロゲンシリル基、ジメチルクロロシリル基、メチルエチルクロロシリル基、ジエチルクロロシリル基等のジアルキルハロゲンシリル基、フェニルジクロロシリル基、フェニルジプロモシリル基、p-トリルジクロロシリル基、クロロフェニルジクロロシリル基等のアリールジハロゲンシリル基、ジフェニルクロロシリル基、ジフェニルプロモシリル基等のジアリールハロゲンシリル基が挙げられる。

【0021】さらには、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリ-n-プロポキシシリル基等のトリアルコキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基等のアルキルジアルコキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、ジエチルエトキシシリル基等のジアルキルアルコキシシリル基、フェニルジメトキシシリル基、トリルジメトキシシリル基、フェニルジエトキシシリル基、トリルジエトキシシリル基等のアリールジアルコキシシリル基、ジフェニルメトキシシリル基、ジトリルメトキシシリル基、ジフェニルエトキシシリル基、ジトリルエトキシシリル基等のジアリールアルコキシシリル基などのアルコキシ基含有シリル基が挙げられる。

【0022】さらに、トリアセトキシシリル基等のトリアシルオキシシリル基、メチルジアセトキシシリル基等のアルキルジアシルオキシシリル基、ジメチルアセトキシシリル基等のジアルキルアシルオキシシリル基、フェニルジアセトキシシリル基等のアリールジアシルオキシシリル基、ジフェニルアセトキシシリル基等のジアリールアシルオキシシリル基やジメチルヒドロキシシリル基、メチルジヒドロキシシリル基、ジフェニルヒドロキシシリル基、フェニルジヒドロキシシリル基等のアルキルまたはアリールヒドロキシシリル基、トリヒドロキシシリル基等のシリル基も挙げられる。

【0023】これらのうち好ましいのは、ヒドロキシシリル基、トリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、ジメチルクロロシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、トリアセトキシシリル基、メチルジアセトキシシリル基、ジメチルアセトキシシリル基、トリヒドロキシシリル基、メチルジヒドロキシシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基であり、特に好ましくはトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、ジメチルクロロシリル基である。

【0024】また前記イオン性化合物(A)の一般式(1)において、a、bおよびcは0または1～3の整数、dは1～4の整数であり、かつ $a+b+c+d=4$ である。このうち $d=1$ のものが好ましい。

【0025】前記イオン性化合物(A)において、Dは1価のカチオンであり、具体的にはプロトン、トリフェニルカルベニウムイオン、トリ-(p-トリル)カルベニウムイオンなどのトリアリールカルベニウムイオンやトリメチルカルベニウムイオン等のカルベニウムイオン、トロピリウムイオン、フェロセニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン、N、N-ジメチルアニリニウムイオン等のアンモニウムイオン、トリメチルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン等のオキソニウムイオン、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオンなどが挙げられる。

【0026】これらのうち好ましくは、プロトン、トリフェニルカルベニウムイオン、トリ-(p-トリル)カルベニウムイオン等のトリアリールカルベニウムイオン、N、N-ジメチルアニリニウムイオン、N、N-ジエチルアニリニウムイオン等のジアルキルアニリニウムイオン、トリメチルオキソニウムイオンやトリエチルオキソニウムイオン等のトリアルキルオキソニウムイオンである。

【0027】本発明において、微粒子担体としては、金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属水酸化物、金属アルコキシド、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、珪酸塩や有機高分子化合物等が好適に使用できる。

【0028】金属酸化物としてはシリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、カルシア、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅等であり、金属ハロゲン化物としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム等が例示できる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられ、金属アルコキシドとしてはマグネシウムエトキシド、マグネシウムメトキシド等である。炭酸塩としては炭酸カルシウム、塩基性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸銅等が挙げられる。硫酸塩としては硫酸塩としては硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸銅、硫酸鉄等が挙げられる。硝酸塩としては硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸銅、硝酸鉄等が挙げられる。酢酸塩としては酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸バリウム、酢酸ストロンチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等が挙げられる。珪酸塩としては雲母、タルク等の珪酸マグネシウム

ムや珪酸カルシウム珪酸ナトリウム等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、シリカ、アルミナ、雲母やタルク等の珪酸マグネシウムや珪酸カルシウム、珪酸ナトリウムなどの珪酸塩である。

【0029】これら担体の平均粒子径は、特に制限はないが、通常  $0.1 \sim 2,000 \mu\text{m}$  の範囲であり、好ましくは  $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $5 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲である。また比表面積は、特に制限はないが通常  $0.1 \sim 2,000 \text{m}^2/\text{g}$  の範囲であり、好ましくは  $10 \sim 1,500 \text{m}^2/\text{g}$  であり、さらに好ましくは  $100 \sim 1,000 \text{m}^2/\text{g}$  の範囲である。

【0030】本発明の成分(A)の製造にあたっては、前記イオン性化合物(I)と微粒子状担体を任意の方法で接触させることが可能であり、有機溶剤の非存在下で直接接合させても良いが、一般的には有機溶剤中で接触が行われる。ここで有機溶剤としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類やN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリアミド等のアミド類、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、デカノール等のアルコール類およびこれらの混合物等が使用可能である。

【0031】前記イオン性化合物(I)と微粒子状担体との接触は、使用する有機溶剤やその他の条件を考慮して任意の温度で可能であり、通常  $-80^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で行われる。接触温度の好ましい範囲は  $-50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  であり、さらに好ましい範囲は  $0^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  である。

【0032】前記イオン性化合物(I)の微粒子状担体に対する使用量には特に制限はないが、通常微粒子状担体の100重量部に対しイオン性化合物(I)が0.0001 ~ 1,000,000重量部の範囲である。イオン性化合物

(I)の使用量を多くすると、プロピレン重合用触媒の重合活性は向上する傾向にあるが、重合活性と製造コストのバランスを考慮するとイオン性化合物(I)の使用量は微粒子状担体100重量部に対し、好ましくは  $0.1 \sim 10,000$ 重量部の範囲であり、さらに好ましくは  $1 \sim 1,000$ 重量部の範囲である。

【0033】このような方法により前記イオン性化合物(I)が微粒子状担体に担持され、本発明の成分(A)を与えることとなる。ここで担持の様式は化学結合によるものと推測されるが、その他の様式、たとえば物理的吸着によるものであってもかまわない。

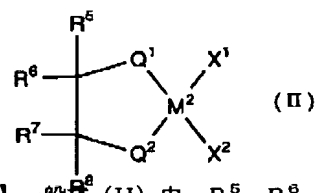
【0034】本発明における成分(B)は特定の架橋構造を有するメタロセン化合物であり、少なくともプロピレンとエチレンからなる高分子量の共重合体を得るために必須のものである。

【0035】一般にプロピレン重合用のメタロセン化合物としては、①2つのシクロペンタジエニル環構造を有する基がケイ素原子や炭素原子など1つの原子により架橋したもの、あるいは②エチレン基などの2つの原子により架橋したものが知られている。特に前者①は後者②よりも高い立体規則性と高分子量のポリプロピレンを与えるため有用とされている。

【0036】しかしながら本発明者らの検討の結果、特表平7-501573号公報に記載の助触媒成分と前記①からなる担持触媒によりプロピレンとエチレンを共重合すると、単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下したうえに、重合体が反応器へ付着するところがあることが判明した。一方、前記②の中でもシクロペンタジエニル環構造を有する基のうち少なくとも一方が、2位に置換基を有するインデニル基であるものを使用した場合は、このような分子量の低下と重合体の反応器への付着を伴うことなく著しく高分子量のプロピレン-エチレン共重合体を得ることが可能となる。

【0037】以下、本発明で触媒成分で使用する成分(B)について具体的に説明する。成分(B)は下記の構造を有するメタロセン化合物である。

【化7】



【0038】一般式(II)中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基の中から選ばれ、互いに同一でもよく異なってもよい。さらには $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ の2以上が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。炭化水素基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、フェニル基等が挙げられる。これらのうち好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましいのは水素原子である。

【0039】 $Q^1$ 、 $Q^2$ はシクロペンタジエニル骨格を有する炭化水素基であり、少なくとも一方は2位に置換基を有する置換インデニル基である。 $Q^1$ 、 $Q^2$ をより具体的に示すと、シクロペンタジエニル基、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2、3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2、4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2、5-ジメチルシクロペンタジエニル基、3、4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2、3、4-トリメチルシクロペンタジエニル基、



エニル基、2、3、5-トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、3-エチルシクロペンタジエニル基、2、3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2、4-ジエチルシクロペンタジエニル基、2、5-ジエチルシクロペンタジエニル基、3、4-ジエチルシクロペンタジエニル基、2-*t*-ブチルシクロペンタジエニル基、3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル基、1-インデニル基、4、5、6、7-テトラヒドロ(1-インデニル)基などが例示される。

【0040】また2位に置換基を有するインデニル基としては、2-メチル-(1-インデニル)基、2-エチル-(1-インデニル)基、2-*n*-プロピル-(1-インデニル)基、2-*i*-プロピル-(1-インデニル)基、2-*t*-ブチル-(1-インデニル)基、2-メチル-4-*i*-プロピル-(1-インデニル)基、2-メチル-4-フェニル-(1-インデニル)基、2-メチル-4-(1-ナフチル)-(1-インデニル)基、2、4、7-トリメチル-(1-インデニル)基等が例示される。なお本発明においては9-フルオレニル基や置換基を有する9-フルオレニル基なども2位に置換基を有するインデニル基に包含される。

【0041】また、 $M^2$ はチタン、ジルコニウムのいずれかであり、 $X^1$ および $X^2$ はハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミド基、炭素数1~30の炭化水素基の中から選ばれ、互いに同一でもよく異なってもよい。炭化水素基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、フェニル基等である。

【0042】一般式(II)で表される化合物をより具体的に示すと、1、2-ビス[2-メチル-( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス[2、4、7-トリメチル-( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス[2-エチル-( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス[2-*i*-プロピル-( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス[2-メチル-4、5-ベンゾインデニル]ブタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス[2-メチル-4、5-ベンゾインデニル]エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス[2-*n*-プロピル-( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライド、1-(2-メチル- $\eta^5$ -1-インデニル)-2-[2-エチル-( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライドなどであり、これらのジルコニウムをチタニウムにかえたもの、塩素原子を他のハロゲン原子や水素原子、アミド基、アルコキシ基、メチル基やベンジル基などの炭化水素基にかえたものも使用可能である。

【0043】本発明のプロピレン共重合用触媒は、必要

に応じ上記以外の成分を使用しても差し支えない。このような成分の例としては有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物などがあげられる。より具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリ-*i*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド等のジアルキルアルミニウムハライドやアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシドあるいはフェノキシド、メチルアルミノキサン、*i*-ブチルアルミノキサン等のアルミノキサン類、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ベンジルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロライド、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0044】本発明のプロピレン共重合用触媒は、上記の成分(A)と成分(B)さらには必要に応じその他の成分とを接触させることにより調製される。調製の方法に特に制限は無く、重合を行う反応器に各成分を別々に導入し反応器内で接触させることにより調製してもよいし、予め反応器の外で調製してもよい。

【0045】上記の成分(A)と成分(B)を重合を行う反応器に別々に導入し反応器内でオレフィン重合用触媒を調製させる場合においては、成分(A)および成分(B)はそのまま導入してもよいが、ヘキサン、ヘプタンやトルエンといった炭化水素溶剤やパラフィン系、ナフテン系あるいは芳香族系のオイル、グリースなどに分散させた状態で導入してもよい。

【0046】成分(A)と成分(B)を反応器の外で接触させてオレフィン重合用触媒を調製する場合、一般的には有機溶剤中で接触が行われる。ここで有機溶剤としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類やこれらの混合物等が使用可能である。

【0047】成分(A)と成分(B)を反応器の外で接触させる場合、その温度は使用する有機溶剤やその他の条件を考慮して任意に決定されるが、通常-80℃~200℃の範囲で行われる。接触温度の好ましい範囲は-50℃~120℃であり、さらに好ましい範囲は0℃~100℃である。

【0048】両成分を上記の有機溶剤中で接触させてオレフィン重合用触媒を調製した後は、そのまま重合を行

う反応器に導入してもよく、液相を固液分離や減圧留去等により除去してから導入してもよい。さらにはヘキサンやトルエンなどで洗浄を行った後に投入することも可能である。成分(A)に対する成分(B)の使用量には特に制限はなく、通常、成分(A)中に含有されるイオン性化合物および/またはその残基1当量に対し成分(B)0.01~2.0当量である。好ましくは成分(A)中に含有されるイオン性化合物および/またはその残基1当量に対し、0.05~1.0当量であり、さらに好ましくは0.02~5当量、特に好ましくは0.1当量~2当量の範囲である。

【0049】本発明のプロピレン共重合用触媒は、特にプロピレンとエチレンとの共重合において有効である。すなわち、一般に成分(A)とケイ素原子により架橋されたメタロセン化合物からなる触媒によりプロピレンに少量のエチレンを共重合すると、プロピレンを単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下する。しかし本発明においては、特定の固体触媒成分と特定の架橋構造のメタロセン化合物が組み合わされたオレフィン重合触媒を使用するため、分子量低下を引き起こすことなく高分子量のプロピレン-エチレン共重合体を、重合体の反応器への付着を伴わずに製造することができる。

【0050】次に、本発明のプロピレン共重合用触媒を用いたプロピレン共重合体の製造方法について説明する。本発明のプロピレン共重合体の製造方法において、その重合方法は特に制限はなく任意の重合方法を選択利用することが可能である。具体的には液体プロピレン中で行う塊状重合、不活性溶剤の存在下に液相中で行う溶液重合やスラリー重合、気相モノマー中で行う気相重合が挙げられる。これらのうち好ましいのは塊状重合および気相重合である。

【0051】重合温度に特に制限はないが、高分子量の共重合体を粒子状で生産性よく得るためには、通常0℃を超え150℃未満の温度範囲で行われる。重合温度の好ましい範囲は10~130℃であり、さらに好ましくは25~95℃であり、特に好ましくは45℃~85℃である。

【0052】重合時の圧力は液相中の重合においては常圧~70kg/cm<sup>2</sup>、気相中では常圧~50kg/cm<sup>2</sup>の範囲が一般的であり、得ようとするプロピレン共重合体の性質や、生産性などを考慮して適当な範囲を選択できる。また重合時には、水素の導入や温度、圧力の選定など任意の手段により分子量を調節することができる。

【0053】本発明により得られるプロピレン共重合体の重量平均分子量は100,000以上であり、好ましくは120,000以上、さらに好ましくは150,000以上である。また本発明で得られるプロピレン共重合体のプロピレン含量は80重量%以上であり、好ましくは90~99.9重量%、さらに好ましくは95~99.5重量%である。本発明

の製造方法ではプロピレンおよびエチレンの他に、さらに1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の高級オレフィンを共重合することも可能である。これらの含有量は通常20重量%未満である。さらに本発明の主旨を逸脱しない範囲においてスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物やブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,4-ヘキサジエンなどの共役あるいは非共役ジエンなどを少量を共重合させることも可能である。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明のプロピレン共重合用触媒は、特定の固体触媒成分と特定の架橋構造を有するメタロセン化合物が組み合わされてなるため、高分子量のプロピレン-エチレン共重合体を、重合体の反応器への付着を伴わず良好な粉体性状で与える。

#### 【0055】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限りこれらに限定されるものではない。

#### 【0056】成分(A)の製造

(A-1) :

1) イオン性化合物の製造

1-ブローモ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルベンゼン3.85g(1.86mmol)をジエチルエーテル50mlに溶解した。さらに-78℃でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6mol/l)10.5mlを滴下し、30分間攪拌した。得られた溶液をトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランのヘキサン溶液(50mmol/l)200mlに添加し、25℃で20分間攪拌することで、生成物を固体として得た。溶液層を除去後、得られた固体をヘキサンで洗浄し真空乾燥を行った。

【0057】上記で得られた固体1.66gをテトラヒドロフラン10mlに溶解し-78℃まで冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6mol/l)1.5mlを滴下し45分間攪拌した。この溶液を四塩化ケイ素2.7mlをテトラヒドロフラン10mlに溶解した溶液に添加し、25℃で15分間攪拌した。この溶液にヘプタン100mlを加えた後、テトラヒドロフランを留去した。ヘプタン層を除去した残分をヘキサンで洗浄後、真空乾燥した。さらにジクロロメタン50mlを加え不溶分を除去した後、ジクロロメタンを留去することで1.65gの生成物を得た。

【0058】この生成物1.65gをジクロロメタン30mlに溶解した後、ジメチルアニリニウムクロライド0.31gを添加し、25℃で5分間攪拌した。不溶分を除去後、ジクロロメタンを留去、真空乾燥することでN,N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリクロロシリルテトラフルオロフェニル)ボラート1.7gを得た。

【0059】2) 微粒子状担体との接触

ジクロロメタン30mlにシリカ（富士デビソン社製952）0.5gを加えたスラリーに対し、前記イオン性化合物0.3gをジクロロメタン6mlに溶解させた溶液を添加した。攪拌下2時間還流させた後、上澄みを除去しジクロロメタンで洗浄し、固体触媒成分（A-1）を得た。

【0060】（A-2）：（A-1）のイオン性化合物の調製において、四塩化ケイ素の代わりにジメチルジクロシランを用い、N, N-ジメチルアニリウムトリス（ペンタフルオロフェニル）[p-（クロロジメチルシリル）テトラフルオロフェニル]ボラートを調製したのち、同様に固体触媒成分の調製を行った。

#### 【0061】成分（B）

（B-1）：1, 2-ビス〔2-メチル4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-（ $\eta^5$ -1-インデニル）〕エタンジルコニウムジクロライド、

（B-2）：1, 2-ビス（ $\eta^5$ -9-フルオレニル）エタンジルコニウムジクロライド、

（B-3）：1, 2-ビス〔2-メチル-（ $\eta^5$ -1-インデニル）〕エタンジルコニウムジクロライド、

（B-4）：1, 2-ビス〔2-メチル-4-フェニル-（ $\eta^5$ -1-インデニル）〕エタンジルコニウムジクロライド、

（B-5）：1, 2-ビス〔2, 4-ジメチル-（ $\eta^5$ -1-インデニル）〕エタンジルコニウムジクロライド。

#### 【0062】重量平均分子量の測定

試験管に5mlの1, 2, 4-トリクロロベンゼンを取り、これに試料約2.5mgを投入した。この試験管に栓をした後、160℃の恒温槽で試料を溶解させた。得られた溶液を焼結フィルターでろ過した後、ろ液をWaters社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置150℃（カラム：Shodex AT-806MS, カラム温度140℃, 溶媒流量1ml/分）を用いて測定した。

#### 【0063】プロピレンおよびヘキセン含有量

FT-IRスペクトルを測定した後、組成既知の試料より作成した検量線を用いて算出した。

#### 【0064】実施例1

##### 1) オレフィン重合用触媒の調製

（B-1）の0.5mmol/Lトルエン溶液4mlと、0.5mmol/Lのトリイソブチルアルミニウム（以下、TIBAと略す。）トルエン溶液1mlを混合した溶液に上記成分（A-1）を30mg添加し、3分間攪拌しオレフィン重合用触媒のスラリーを得た。

##### 【0065】2) オレフィンの重合

1.5Lのオートクレーブに0.2mol/lのn-BuLi-ヘキサン溶液2ml、プロピレン8molを加え50℃に昇温し、エチレンをその分圧が1.2kg/cm<sup>2</sup>となるまで導入した。その後、上記オレフィン重合用触

媒をオートクレーブ中に圧入し、エチレン分圧が前記の値を維持するよう連続的に供給しながら30分間重合を行った。重合活性（g/g-cat·h）、重合体組成、重量平均分子量、および重合体のオートクレーブへの付着の有無を測定評価した。結果は、第1表に示すようにオートクレーブ内への重合体の付着は見られず、得られたプロピレン共重合体の重量平均分子量は102,000であった。なお同一条件で得られるプロピレン単独重合体の重量平均分子量を測定したところ65,000であった。

#### 【0066】実施例2～10

第1表に記載の条件以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に併せて示す。いずれの場合においてもオートクレーブ内への重合体の付着は見られなかった。なお、実施例6および8で用いたヘキセンはプロピレンと同時に導入した。

#### 【0067】比較例1

実施例1において（B-1）の代わりに1, 2-ビス〔4, 5, 6, 7-テトラヒドロ- $\eta^5$ -1-インデニル〕エタンジルコニウムジクロライドを用いた他は同様に行った。オートクレーブ内への重合体の付着が見られ、得られたプロピレン共重合体の重量平均分子量は29,000であった。また、同一条件で得られるプロピレン単独重合体の重量平均分子量は32,000であった。

#### 【0068】比較例2

実施例1において（B-1）の代わりにビス〔2-メチル-（ $\eta^5$ -1-インデニル）〕ジメチルシランジルコニウムジクロライドを用いた他は同様に行った。オートクレーブ内への重合体の付着が見られ、得られたプロピレン共重合体の重量平均分子量は95,000であった。また、同一条件で得られるプロピレン単独重合体の重量平均分子量は213,000であり、共重合により分子量の著しい低下が生じた。

#### 【0069】比較例3

##### 1) 固体触媒成分の調製

ジクロロメタン30mlにシリカ（富士デビソン社製952）0.5gを加えたスラリーに対し、N, N-ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート0.3gをジクロロメタン6mlに溶解させた溶液を添加した。攪拌下2時間還流させた後、上澄みを除去し10mlのトルエンで2回洗浄し、固体触媒成分を得た。

##### 【0070】2) オレフィンの重合

実施例1において成分（A）の代わりに上記固体触媒成分を用いた以外は同様に行った。オートクレーブ内に重合体の激しい付着が見られ、得られたプロピレン共重合体は塊状であった。得られたプロピレン共重合体の重量平均分子量は421,000であった。同一条件で得られるプロピレン単独重合体の重量平均分子量は453,000であった。

【0071】実施例および比較例の結果を第1表にまと

めて示す。

第1表

		成分 (A)	成分 (B)	プロピレン	エチレン	ヘキセン	重合温度
				mol	kg/cm <sup>2</sup>	mol	℃
実施例	1	(A-1)	(B-1)	8	1.2	—	50
	2	(A-2)	(B-2)	8	1.2	—	50
	3	(A-2)	(B-2)	8	2.0	—	50
	4	(A-2)	(B-3)	8	1.2	—	50
	5	(A-2)	(B-3)	8	2.0	—	50
	6	(A-1)	(B-3)	8	1.2	1	50
	7	(A-2)	(B-4)	8	1.2	—	60
	8	(A-2)	(B-4)	7	1.2	1	60
	9	(A-2)	(B-5)	8	1.2	—	50
	10	(A-2)	(B-5)	8	2.0	—	50
比較例	1	(A-2)	X	8	1.2	—	50
	2	(A-2)	Y	8	1.2	—	50
	3	Z	(B-2)	8	1.2	—	50

X: 1, 2-ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ- $\eta^5$ -インデニル)エタンジルコニウムジクロライド  
Y: ビス[2-メチル( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド  
Z: [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

【0072】

第1表 (続)

		重合活性	プロピレン含量	エチレン含量	ヘキセン含量	重量平均分子量	重合体の
		g/g-cat·h	重量%	重量%	重量%	×1,000 (* )	付着
実施例	1	4500	98.5	1.5	—	102 (65)	無
	2	5900	98.7	1.3	—	120 (72)	無
	3	8900	97.7	2.3	—	147 (72)	無
	4	12000	98.8	1.2	—	308 (110)	無
	5	17600	97.6	2.4	—	342 (110)	無
	6	9500	96.6	1.6	1.8	290 (110)	無
	7	15200	99.1	0.9	—	824 (780)	無
	8	19000	97.0	1.7	1.3	791 (780)	無
	9	11600	98.9	1.1	—	324 (143)	無
	10	17900	97.5	2.5	—	345 (143)	無
比較例	1	4320	98.5	1.5	—	29 (32)	有
	2	13200	98.2	1.8	—	95 (213)	有
	3	7520	98.5	1.5	—	421 (453)	有

\* ( ) 内はプロピレンを単独重合した場合の値

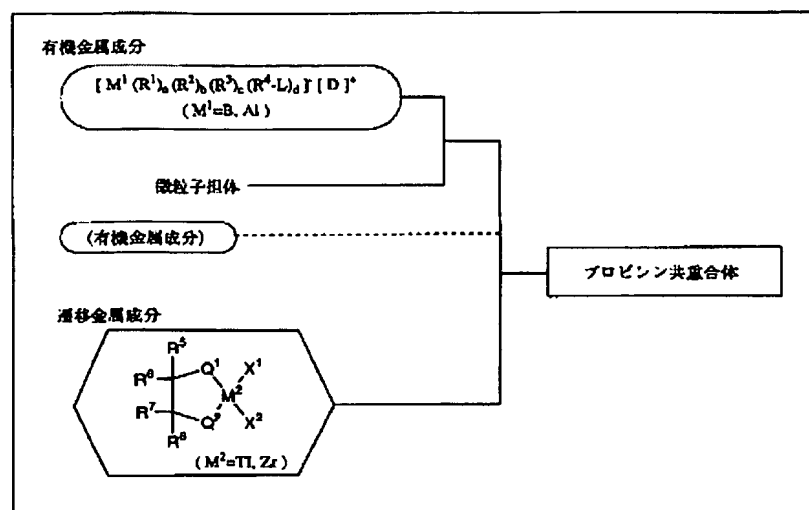
【0073】第1表から、本発明のプロピレン共重合用触媒は特定の固体触媒成分と特定のメタロセン化合物が組み合わされているため、エチレンを共重合しても分子量の低下がなく、重合体の反応器への付着を伴わずに共

重合体を高い活性で与えることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のプロピレン共重合用触媒調製のフローチャート図。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 二木 一三

大分県大分市大字中の洲 2 番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分研究所内